

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-021446

(43)Date of publication of application : 21.01.2000

---

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

C08K 3/00

C08L 79/02

C08L 81/02

C08L 81/06

---

(21)Application number : 10-189027

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 03.07.1998

(72)Inventor : TOMIYAMA HIDEKI  
MAEKAWA YUKIO

---

## (54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a secondary battery having the solid electrolyte having superior low-temperature characteristic without generating leakage of the electrolyte.

**SOLUTION:** The nonaqueous secondary battery has a positive electrode, a negative electrode, and the electrolyte. The electrolyte includes a polymer obtained by making a compound having at least two substituent groups selected among  $\alpha,\beta$ -unsaturated sulfonic group,  $\alpha,\beta$ -unsaturated nitrile group or  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl group in a molecule react with a compound having at least two nucleophilic group selected from among amino group, mercapto group, sulfido group, sulfinio group or sulfimide group in a molecule, salt and the organic solvent.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-21446  
(P2000-21446A)

(43) 公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	5 H 0 2 9
C 0 8 L 79/02		C 0 8 L 79/02	
81/02		81/02	
81/06		81/06	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-189027

(22) 出願日 平成10年7月3日 (1998.7.3)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 富山 秀樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 前川 幸雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】漏液の無く、低温特性に優れた固体電解質を有する二次電池の提供。

【解決手段】正極、負極及び電解質を有する非水二次電池において、該電解質が、分子中に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホニル基、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル基または、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル基から選ばれる置換基のうち少なくとも2個を有する化合物と、分子中にアミノ基、メルカプト基、スルフィド基、スルフィノ基、またはスルフィナト基から選ばれる少なくとも2個の求核性基を有する化合物とを反応させ架橋して得られる重合体と、塩および有機溶媒を含む電解質であることを特徴とする非水二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極及び電解質を有する非水二次電池において、該電解質が、分子中に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホニル基、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル基または、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル基から選ばれる置換基のうち少なくとも2個を有する化合物と、分子中にアミノ基、メルカプト基、スルフィド基、スルフィノ基、またはスルフィナト基から選ばれる少なくとも2個の求核性基を有する化合物とを反応させ架橋して得られる重合体と、塩および有機溶媒を含む電解質であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 該重合体が、分子中に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホニル基または、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル基から選ばれる置換基のうち少なくとも2個を有する化合物と、分子中にアミノ基、メルカプト基、スルフィド基、スルフィノ基、またはスルフィナト基から選ばれる少なくとも2個の求核性基を有する化合物とを反応させ架橋してなる重合体であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 該重合体が、分子中に $\alpha$ 、 $\beta$ -飽和カルボニル基を少なくとも2個有する化合物と、分子中にアミノ基、メルカプト基、スルフィド基、スルフィノ基、またはスルフィナト基から選ばれる少なくとも2個の求核性基を有する化合物とを反応させ架橋して得られる重合体であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な電解質を有する非水二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯型のパソコンや携帯電話の普及に伴い、二次電池の高容量化に対する要望が強まり、高容量化が可能なりチウムイオン非水二次電池の開発が広範に行われ小型二次電池の主役の座を占めるに至っているが、電解液の溶媒としてエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチレンカーボネートなどの低分子溶剤を使用する電池は、液漏れの問題が避けられない。

【0003】一方、電解質を固体化することで液漏れを防ぎ、信頼性の高い素子を得ようと、固体電解質に関する研究開発が活発に行われている。現在、有機固体電解質としては、ポリエチレンオキシド（以下PEOと略す）およびその誘導体とアルカリ金属塩との複合体が良く知られている。しかし、PEO複合体は結晶化しやすいため高い伝導度が得られない。この改良として、特開昭63-76273号には水酸基を有するポリエーテルとジアグリレートとの反応により得られる架橋高分子固体電解質が開示されている。しかしながら、この電解質を有する二次電池は、低温における放電容量がいまだ不十分で

ある。また、上記電解質は合成時の架橋反応に際して、強い塩基を必要とし、より穏和な反応条件で得られる電解質の開発が望まれている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、イオン伝導性が高く、製造のし易い固体状の電解質を用いた二次電池を提供することであり、さらに液漏れの無く、低温での放電特性に優れた二次電池を提供することにある。

## 10 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らが鋭意検討した結果、上記本発明の課題は、正極、負極及び電解質を有する非水二次電池において、該電解質が、分子中に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホニル基、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル基または、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル基から選ばれる置換基のうち少なくとも2個を有する化合物と、分子中にアミノ基、メルカプト基、スルフィド基、スルフィノ基、またはスルフィナト基から選ばれる少なくとも2個の求核性基を有する化合物とを反応させ架橋して得られる重合体と、塩および有機溶媒を含む電解質であることを特徴とする非水二次電池により達成された。

## 【0006】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好ましい形態を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 正極、負極及び電解質を有する非水二次電池において、該電解質が、分子中に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホニル基、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル基または、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル基から選ばれる置換基のうち少なくとも2個を有する化合物と、分子中にアミノ基、メルカプト基、スルフィド基、スルフィノ基、またはスルフィナト基から選ばれる少なくとも2個の求核性基を有する化合物とを反応させ架橋して得られる重合体と、塩および有機溶媒を含む電解質であることを特徴とする非水二次電池。

30

(2) 該重合体が、分子中に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホニル基または、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル基から選ばれる置換基のうち少なくとも2個を有する化合物と、分子中にアミノ基、メルカプト基、スルフィド基、スルフィノ基、またはスルフィナト基から選ばれる少なくとも2個の求核性基を有する化合物とを反応させ架橋してなる重合体であることを特徴とする項1に記載の非水二次電池。

40

(3) 該重合体が、分子中に $\alpha$ 、 $\beta$ -飽和カルボニル基を少なくとも2個有する化合物と、分子中にアミノ基、メルカプト基、スルフィド基、スルフィノ基、またはスルフィナト基から選ばれる少なくとも2個の求核性基を有する化合物とを反応させ架橋して得られる重合体であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

(4) 該溶媒が炭酸エステル系又は有機ニトリル系溶媒であることを特徴とする項(1)～(3)のいずれかに記載の非水二次電池。

50

(5) 該塩が、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaBr}$ から選ばれる一種を少なくとも含有することを特徴とする項

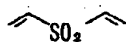
(1)～(4)のいずれかに記載の非水二次電池。

(6) 該電池が、シート状もしくは平板状電池であることを特徴とする項(1)～(5)のいずれかに記載の非水二次電池。

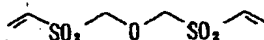
【0007】以下本発明について詳述する。本発明は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホニル基、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル基あるいは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル基から選ばれる複数個の置換基を有する化合物と複数個の求核性基を有する化合物との間のマイケル反応によって容易に得られる架橋重合体を用いることを特徴とする。

\*

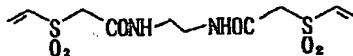
1-1



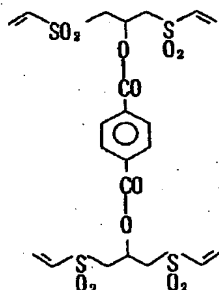
1-3



1-4



1-6



【0011】

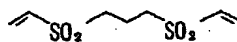
\*【0008】 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホニル基、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル基または、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル基を有する化合物について、その一分子中における数は、2個以上10個以下が好ましい。さらに好ましくは、2個以上6個以下である。これらの化合物は、同一分子中に異なった不飽和基を有していてもよい。

【0009】以下に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホニル基、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル基あるいは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル基を有する化合物について、具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

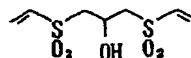
【0010】

【化1】

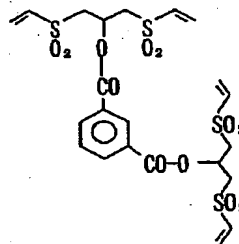
1-2



1-5

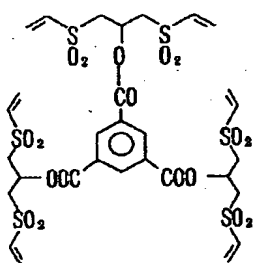


1-7

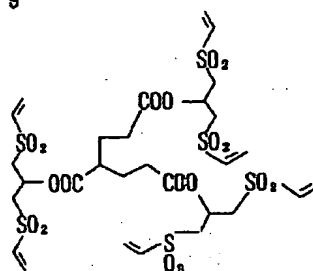


【化2】

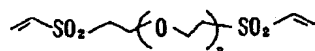
5  
1-8



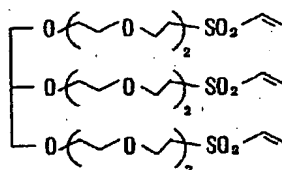
1-9



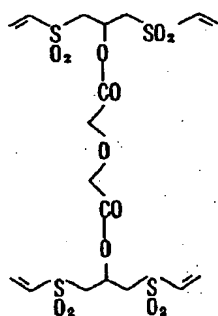
1-10



1-11



1-12



[0012]

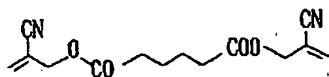
[化3]

(5)

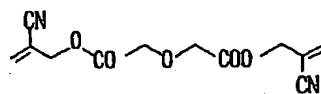
特開2000-21446

8

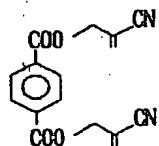
7  
2-1



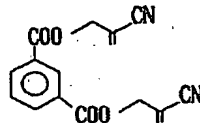
2-2



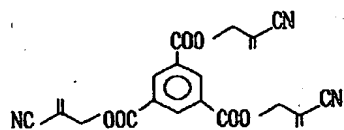
2-3



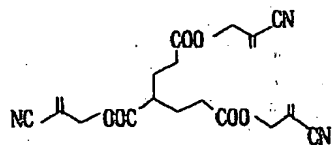
2-4



2-5

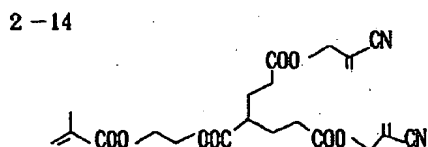
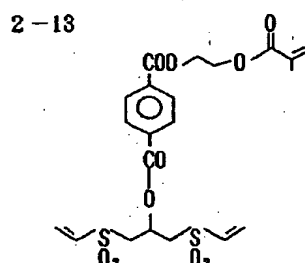
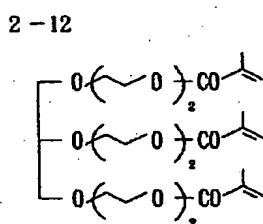
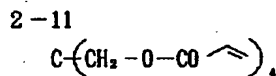
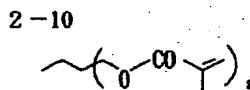
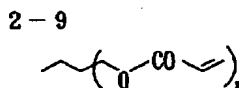
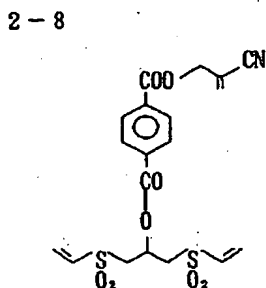
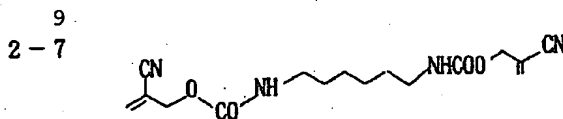


2-6



[0013]

[化4]



【0014】本発明の複数の求核性基を有する化合物の求核性基とは、非共有電子対をもち、あるいは負電荷をもつものであり、他の分子を攻撃し結合を形成する場合、結合電子2個を供与しうる置換基である。好ましくは、アミノ基、メルカプト基、スルフィド基、スルフィノ基、またはスルフィナト基である。特に好ましくは、アミノ基である。

【0015】求核性基の数としては、2個以上10個以下が好ましく、さらに好ましくは、2個以上6個以下である。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホニル基、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル基または、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル基を有する化合物のその置換基の数と、複数個の求核性基を有する

30 化合物の求核性基の数の総和は、5 個以上 12 個以下が好ましい。より好ましくは、5 個以上 10 個以下である。

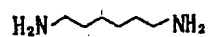
【００１６】複数の求核性基を有する化合物は、分子中にポリエーテル結合を有するものが好ましい。求核性基の数 $n$ とポリエーテル結合に関わる酸素原子 $O$ との数の比（酸素原子の数／求核性基の数）が０から５０が好ましく、さらに好ましくは０．５から３０である。複数の求核性基を有する化合物について以下に具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

40 [ 0 0 1 7 ]

【化5】



11  
3-1



3-2



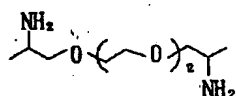
3-3



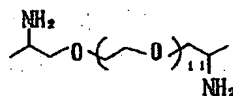
3-4



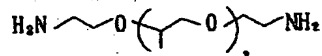
3-5



3-6



3-7



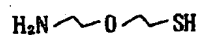
[0018]

3-8



\* \* [化6]

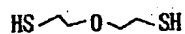
3-9



3-10



3-11



3-12



3-13



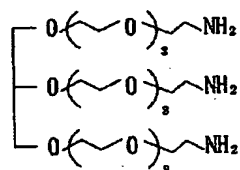
3-14



3-15



3-16



3-17



3-18



【0019】本発明に用いられる有機溶媒の代表例として例えば、炭酸エステル誘導体としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等をあげることができる。ラクトン誘導体としては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプリロラクトン、クロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等をあげることができる。エーテル誘導体としては、例えば、エチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、トリメトキシメタン、エチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル等をあげることができる。テトラヒドロフラン誘導体としては、例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等をあげることができる。有機ニトリル誘導体としては、例えば、アセトニトリル、グルタロジニトリル、プロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、ベンゾニトリル等をあげることができる。カルボン酸エステル誘導体としては、例えば、辛酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等をあげることができる。リン酸トリエステルとしては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等をあげることができる。上記の他にジメチルスルホキシド、スルホラン、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、N-メチルピロリドン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサソラン、4-メチル-1,3-ジオキサソラン、2-メチル-1,3-ジオキサソラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、1,3-プロパンサルトン等などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができる。

【0020】これらのなかでは、炭酸エステル系、または有機ニトリル系の溶媒が好ましい。これら有機溶媒は一種又は二種以上を混合して用いてもよい。

【0021】本発明に用いられる塩は、例えば、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 、 $\text{KCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{KSCN}$ 、 $\text{KPF}_6$ 、 $\text{KClO}_4$ 、 $\text{KAsF}_6$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{CsI}$ 、 $\text{CsBr}$ 、 $\text{CaI}_2$ 、 $\text{CaBr}_2$ 、 $\text{I}_2$ とアルカリ(土類)金属ヨウダイドなどの金属ヨウ化物、 $\text{Br}_2$ とアルカリ(土類)金属ブロマイドなどの金属臭化物など、といった金属塩、テトラアルキルアンモニウムヨウダイド、ビリジニウムヨウダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩、テトラアルキルアンモニウムブロマイド、ビリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩などといった、非金属塩、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどといった金属錯体塩、ピオロゲン色素、などが挙

げられる。これらは一種又は二種以上を混合してもよい。好ましくは、金属塩、または非金属塩である。

【0022】本発明の架橋重合体を用いた電解質の作成は、塩を溶解した有機溶媒に順次、分子中に、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホニル基、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル基または、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル基から選ばれる少なくとも2個の置換基を有する化合物、および分子中に少なくとも2個の求核性基を有する化合物を加え(順序は問わない)ることにより強い塩基なしに穏和な条件下で行える。反応温度は $0^\circ\text{C}$ 以上 $150^\circ\text{C}$ 以下が好ましい。より好ましくは $10^\circ\text{C}$ 以上 $100^\circ\text{C}$ 以下である。反応時間は5分から2日が好ましい。より好ましくは1時間から1日である。反応温度および反応時間は、反応速度を調整するためこれに限定されることはない。

【0023】分子中に、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホニル基、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル基または、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル基から選ばれる置換基のうち少なくとも2個を有する化合物と、分子中に少なくとも2個の求核性基を有する化合物との比率は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホニル基、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル基または、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル基の総数(m)と求核性基の総数(nu)の比(nu/m)が0.5以上5以下が好ましい。さらに好ましくは0.5以上2以下である。特に好ましくは、0.5以上1以下である。

【0024】本発明の、分子中に、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホニル基、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル基または、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル基から選ばれる置換基のうち少なくとも2個を有する化合物と、分子中に少なくとも2個の求核性基を有する化合物の総量は、有機溶媒に対して1重量%以上80重量%以下で用いるのが好ましい。さらに好ましくは、2重量%以上70重量%以下である。特に好ましくは、5重量%以上50重量%以下である。

【0025】本発明に用いられる塩の濃度は、特に限定されないが、有機溶媒1リットル当たり0.1~3モルが好ましい。より好ましくは、0.1~2モルである。

【0026】本発明で用いられる正極(あるいは負極)は、正極合剤(あるいは負極合剤)を集電体上に塗設、成形して作ることができる。正極合剤(あるいは負極合剤)には、正極活物質(あるいは負極材料)の他、導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。これらの電極は、円盤状、板状であってもよいが、柔軟性のあるシート状であると好ましい。

【0027】以下に本発明の電極合剤に使用される材料について説明する。本発明で用いられる正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。リチウム含有遷移金属酸化物は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の

化合物である。より好ましくは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。なお主として存在する遷移金属に対し30モルパーセント未満の範囲でAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを含有していても良い。さらに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物は、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{Ni}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{V}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ （ここで $x=0.02\sim 1.2$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.8\sim 0.98$ 、 $c=1.6\sim 1.96$ 、 $z=2.01\sim 2.3$ ）である。最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物としては、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ （ $x=0.02\sim 1.2$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.9\sim 0.98$ 、 $z=2.01\sim 2.3$ ）があげられる。なおxの値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0028】本発明で用いる正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。焼成の為の詳細は、特開平6-60、867号の段落35、特開平7-14、579号等に記載されており、これらの方法を用いることができる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。更に、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法であっても良い。

【0029】本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1\sim 50\mu\text{m}$ が好ましい。 $0.5\sim 30\mu\text{m}$ の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ $15\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることが更に好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で $0.01\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、特に $0.2\text{m}^2/\text{g}\sim 1\text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

【0030】本発明の正極活物質を焼成によって得る場合、焼成温度としては $500\sim 1500^\circ\text{C}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $700\sim 1200^\circ\text{C}$ であり、特に好ましくは $750\sim 1000^\circ\text{C}$ である。焼成時間としては4～30時間が好ましく、さらに好ましくは

6～20時間であり、特に好ましくは6～15時間である。

【0031】本発明で用いられる負極材料としては、リチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。このような負極材料の例としては金属リチウム、リチウム合金、炭素質化合物、金属または半金属の単体、無機酸化物、無機カルコゲン化合物、金属錯体、有機高分子化合物が挙げられる。これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。これらの負極材料の中で好ましいのは、炭素質材料、金属もしくは半金属族元素の単体および酸化物、カルコゲンである。

【0032】本発明で用いられる負極材料の一つは、リチウムの吸蔵放出が可能な炭素質材料である。炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、及びPAN系の樹脂やフルフルリアルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。さらに、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、活性炭素繊維等の各種の炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、平板状の黒鉛等を挙げることができる。これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料に分けることもできる。また炭素質材料は、特開昭62-122066号公報、特開平2-66856号公報、同3-245473号公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさを有することが好ましい。炭素質材料は、単一の材料である必要はなく、特開平5-290844号公報記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開平6-84516号公報記載の被覆層を有する黒鉛等を用いることもできる。

【0033】本発明におけるもう一つの負極材料である、金属もしくは半金属族元素の単体および酸化物、カルコゲン化合物は、周期表13、14、15族原子と酸素若しくはカルコゲン族原子からなる化合物である。本発明においては負極材料として周期表1、2、13、14、15族原子から選ばれる三種以上の原子を含む主として非晶質カルコゲン化合物または非晶質酸化物が特に好ましく用いられる。ここで言う主として非晶質とはCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法で $2\theta$ 値で $20^\circ$ から $40^\circ$ に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは $2\theta$ 値で $40^\circ$ 以上 $70^\circ$ 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 $2\theta$ 値で $20^\circ$ 以上 $40^\circ$ 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0034】上記の単体、カルコゲン化合物、酸化物は、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、

Pb、P、As、Sb、Biの中の1種以上の元素を主体とする単体、複合カルコゲン化合物、複合酸化物がより好ましい。特に好ましいのは、B、Al、Si、Ge、Sn、Pの中の2種以上の元素を主体とする複合カルコゲン化合物もしくは酸化物である。これらの複合カルコゲン化合物、複合酸化物は、主として非晶質構造を修飾するために周期律表の1族から2族の元素から選ばれた少なくとも1種の元素を含む。

【0035】上記の負極材料の中で、Snを主体とする非晶質の複合酸化物が好ましく、次の一般式(3)で表される。

一般式 (3)  $\text{SnM}^3\text{M}'_d\text{O}_c$   
 式中、 $\text{M}^3$ はAl、B、P、Si、Geの少なくとも1種を、 $\text{M}'$ は周期律表第1族元素、第2族元素の少なくとも1種を表し、 $c$ は0.2以上、2以下の数、 $d$ は0.01以上、1以下の数で、 $0.2 < c + d < 2$ 、 $t$ は1以上6以下の数を表す。

【0036】本発明の非晶質複合酸化物は、焼成法、溶液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。焼成法では、一般式(1)に記載された元素の酸化物あるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質複合酸化物を得るのが好ましい。

【0037】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分5℃以上200℃以下であることが好ましく、かつ焼成温度としては500℃以上1500℃以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては1時間以上100時間以下であることが好ましい。且つ、下降温速度としては毎分2℃以上10℃以下であることが好ましい。本発明における昇温速度とは「焼成温度(℃表示)の50%」から「焼成温度(℃表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度(℃表示)の80%」から「焼成温度(℃表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセス(技報堂出版1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマブレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラー法を用いて冷却してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0038】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガスを主体とし、酸素分圧調整用のガスを併用した雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も

好ましい不活性ガスは純アルゴンと窒素ガスである。酸素分圧を調節する目的で、不活性ガスに併用されるガスは、炭酸ガスと一酸化炭素の混合ガスあるいは水素と水の混合ガスが好ましい。

【0039】本発明で示される化合物の平均粒子サイズは、 $0.1 \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましい。寄り詳しくは、平均粒径が $0.7 \sim 25 \mu\text{m}$ であり、かつ全体積の60%以上が $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、本発明の負極活物質の粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積は全体積の30%以下であり、かつ粒径 $20 \mu\text{m}$ 以上の粒子群の占める体積が全体積の25%以下であることが好ましい。使用する材料の粒径は、負極の片面の合剤厚みを越えないものであることはいうまでもない。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。平均粒径とは一次粒子のメジアン径のことであり、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定される。また、本発明の負極材料の比表面積は、BET比表面積測定法での測定値が $0.1 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

【0040】本発明の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{3.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Rb}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_{3.85}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.02}\text{O}_{3.93}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.3}\text{Ba}_{0.08}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.26}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.28}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{3.6}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$

$\{0041\}$ SnAl<sub>0.5</sub>B<sub>0.4</sub>P<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.1</sub>F<sub>0.2</sub>  
 $O_{3.65}$ , SnB<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>Li<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.1</sub>F<sub>0.2</sub>O  
 $_{3.05}$ , SnB<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>K<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.1</sub>F<sub>0.2</sub>O<sub>3.05</sub>,  
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}$ , SnB  
 $_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.03}$ , SnAl<sub>0.4</sub>  
 $\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ , SnB  
 $_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}$ , SnB<sub>0.5</sub>  
 $\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}$ , SnB<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>Mg  
 $_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_3$ , SnB<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.1</sub>F<sub>0.06</sub>O<sub>3.</sub>  
 $_{0.7}$ , SnB<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.1</sub>F<sub>0.14</sub>O<sub>3.03</sub>, SnPB

$a_{0.00}O_{3.38}, SnPK_{0.1}O_{3.33}, SnPK_{0.00}Mg_{0.00}O_{3.38}, SnPCs_{0.1}O_{3.33}, SnPBa_{0.00}F_{0.00}O_{3.34}, SnPK_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.33}, SnPK_{0.00}Mg_{0.00}F_{0.1}O_{3.33}, SnPCs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.33}, SnPCs_{0.00}Mg_{0.00}F_{0.1}O_{3.33}$

[0042]  $Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.00}F_{0.00}O_{3.34}, Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Li_{0.1}K_{0.1}Ba_{0.1}F_{0.1}O_{3.65}, Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.00}O_{3.34}, Sn_{1.1}Al_{0.4}PCs_{0.00}O_{4.23}, Sn_{1.1}Al_{0.4}PK_{0.00}O_{4.23}, Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.3}P_{0.4}Cs_{0.2}O_{3.3}, Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.00}O_{3.60}, Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.00}F_{0.00}O_{3.64}, Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Mg_{0.00}Ba_{0.00}O_{3.60}, Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.3}P_{0.3}Ba_{0.00}O_{3.38}, Sn_{1.3}Al_{0.3}B_{0.3}P_{0.4}Na_{0.2}O_{3.3}, Sn_{1.3}Al_{0.2}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.2}O_{3.4}, Sn_{1.3}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.2}O_{3.6}, Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.2}O_{4.6}, Sn_{1.4}Al_{0.2}Ba_{0.2}PK_{0.2}O_{4.6}, Sn_{1.4}Al_{0.2}Ba_{0.2}PK_{0.2}O_{4.6}, Sn_{1.4}Al_{0.4}Ba_{0.2}PK_{0.2}Ba_{0.1}F_{0.2}O_{4.9}, Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.3}O_{4.65}, Sn_{1.5}Al_{0.2}PK_{0.2}O_{4.4}, Sn_{1.5}Al_{0.4}PK_{0.1}O_{4.65}, Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.00}O_{4.65}, Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.00}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{4.65}$

[0043]  $SnSi_{0.5}Al_{0.1}B_{0.2}P_{0.1}Ca_{0.4}O_{3.1}, SnSi_{0.4}Al_{0.2}B_{0.4}O_{2.7}, SnSi_{0.5}Al_{0.2}B_{0.1}P_{0.1}Mg_{0.1}O_{2.9}, SnSi_{0.6}Al_{0.2}B_{0.2}O_{2.9}, SnSi_{0.5}Al_{0.3}B_{0.4}P_{0.2}O_{3.33}, SnSi_{0.5}Al_{0.3}B_{0.4}P_{0.3}O_{4.30}, SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.3}O_{3.25}, SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ca_{0.2}O_{2.95}, SnSi_{0.6}Al_{0.4}B_{0.2}Mg_{0.1}O_{3.2}, SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.3}P_{0.1}O_{3.03}, SnSi_{0.6}Al_{0.2}Mg_{0.2}O_{2.7}, SnSi_{0.6}Al_{0.2}Ca_{0.2}O_{2.7}, SnSi_{0.6}Al_{0.2}P_{0.2}O_{3.0}, SnSi_{0.6}B_{0.2}P_{0.2}O_{3.0}, SnSi_{0.6}Al_{0.2}O_{2.9}, SnSi_{0.6}Al_{0.3}B_{0.2}P_{0.2}O_{3.33}, SnSi_{0.6}B_{0.2}O_{2.9}, SnSi_{0.6}Ba_{0.2}O_{2.8}, SnSi_{0.6}Mg_{0.2}O_{2.8}, SnSi_{0.6}Ca_{0.2}O_{2.8}, SnSi_{0.6}P_{0.2}O_{3.1}$

[0044]  $Sn_{0.9}Mn_{0.1}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}, Sn_{0.9}Fe_{0.3}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}, Sn_{0.9}Pb_{0.2}Ca_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}, Sn_{0.9}Ge_{0.7}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}, Sn_{0.9}Mn_{0.1}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}, Sn_{0.9}Mn_{0.9}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}, Sn_{0.7}Pb_{0.3}Ca_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}, Sn_{0.2}Ge_{0.8}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}$

[0045]  $SnSi_{0.8}B_{0.2}O_{2.9}, SnSi_{0.7}B_{0.3}O_{2.95}, SnSi_{0.7}B_{0.3}Al_{0.1}O_{3.0}, SnSi_{0.5}B_{0.3}Al_{0.1}Mg_{0.1}O_{2.7}, Sn_{0.9}Si_{0.6}B_{0.2}Al_{0.1}Li_{0.1}O_{2.3}, Sn_{0.9}Si_{0.6}B_{0.2}Al_{0.1}Cs_{0.1}O_{2.65}, Sn_{0.9}Si_{0.7}B_{0.1}P_{0.1}Al_{0.1}O_{2.75}, Sn_{0.9}Si_{0.3}B_{0.3}P_{0.2}Al_{0.1}O_{2.9}, Sn_{0.9}Si_{0.7}B_{0.1}P_{0.1}Al_{0.1}Li_{0.05}O_{2.78}, Sn_{0.9}Si_{0.3}B_{0.3}P_{0.1}Al_{0.1}Li_{0.1}O_{2.7}, Sn_{0.9}Si_{0.3}B_{0.3}P_{0.2}Al_{0.1}Cs_{0.1}O_{2.95}, Sn_{0.9}Si_{0.7}P_{0.3}O_{2.95}, Sn_{0.9}Si_{0.7}P_{0.3}Al_{0.1}O_{3.1}, SnSi_{0.5}B_{0.3}Zr_{0.1}O_{2.65}, Sn_{0.9}Si_{0.6}P_{0.3}Zr_{0.1}O_{2.7}, Sn_{0.9}Si_{0.6}B_{0.2}P_{0.1}Zr_{0.1}O_{2.75}$

[0046] 上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

[0047] 本発明の負極材料には軽金属、特にリチウムを挿入して用いることができる。リチウムの挿入方法には、電気化学的方法、化学的方法、熱的方法等がある。特に好ましいのは電気化学的方法であり、例えば集電体の負極合剤の未塗布部や負極合剤層上にリチウムを主体とした金属の薄片を貼り付け、電解液と接触させることによって挿入できる。特に電池内で電気化学的にリチウムを挿入する方法が好ましい。リチウムを主体とした金属の薄片は、厚みが5~200 $\mu$ mの箔を短冊状等の薄片にして貼り付けるのが好ましい。

[0048] リチウムの挿入は、リチウムを対極としたときに0.01Vまで挿入することができ、より好ましくは0.05Vまで挿入できる。特に好ましい方法は、負極材料の有する不可逆容量を補償するためにリチウムを部分的に挿入する方法であり、リチウムを対極としたときに0.3Vまで挿入する方法である。より具体的なリチウムの挿入量としては、負極材料1g当たり0.005g~0.5g、より好ましくは0.03g~0.2g、特に好ましくは0.06g~0.15gである。負極材料が金属酸化物の場合は、金属酸化物1モル当たりの当量で0.5~4.0当量であり、さらに好ましくは1~3.5当量であり、特に好ましくは1.2~3.2当量である。1.2当量よりも少ないリチウムを負極材料に予備挿入した場合には電池容量が低く、また3.2当量より多くのリチウムを予備挿入した場合にはサイクル性劣化があり、それぞれ好ましくない。リチウム挿入量は、負極シート上に重ね合わせるリチウムの量によって任意に制御することが可能である。リチウムを主体とした金属としてはリチウム金属を用いることが好ましが、純度90重量%以上のものが好ましく、98重量%以上のものが特に好ましい。負極シート上のリチウムの重ね合せパターンとしてはシート全面に重ね合わせるこ

とが好ましいが、負極材料に予備挿入されたリチウムはエージングによって徐々に負極材料中に拡散するため、シート全面ではなくストライプ、棒状、円板状のいずれかの部分的重ね合わせも好ましい。ここで言う重ね合せとは負極合剤および補助層を有するシート上に直接リチウムを主体とした金属箔を圧着することを意味する。負極シートにおける金属箔重ね合せの被覆率は10~100%が好ましいが、15~100%がより好ましく、20~100%が特に好ましい。20%以下の場合、リチウムの予備挿入が不均一となる場合もあり好ましくない。さらに、均一性の観点からリチウムを主体とした金属箔の厚さは5~150 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、5~100 $\mu\text{m}$ がさらに好ましく、10~75 $\mu\text{m}$ が特に好ましい。リチウムを主体とした金属箔の切断、貼り付け等のハンドリング雰囲気は露点-30℃以下-80℃以上のドライエアー又はアルゴンガス雰囲気下が好ましい。ドライエアーの場合は-40℃以下-80℃以上がさらに好ましい。また、ハンドリング時には炭酸ガスを併用してもよい。特にアルゴンガス雰囲気の場合は炭酸ガスを併用することが好ましい。

【0049】本発明の合剤に使用される導電剤は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソフェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ボリアセン等の炭素材料、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウィスカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を挙げる事ができる。黒鉛では、アスペクト比が5以上の平板状のものをを用いると好ましい。これらの中では、グラファイトやカーボンブラックが好ましく、粒子の大きさは、0.01 $\mu\text{m}$ 以上、20 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、0.02 $\mu\text{m}$ 以上、10 $\mu\text{m}$ 以下の粒子がより好ましい。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用してもよい。併用する場合は、アセチレンブラック等のカーボンブラック類と、1~15 $\mu\text{m}$ の黒鉛粒子を併用すると好ましい。導電剤の合剤層への添加量は、負極材料または正極材料に対し1~50重量%であることが好ましく、特に2~30重量%であることが好ましい。カーボンブラックやグラファイトでは、3~20重量%であることが特に好ましい。

【0050】本発明では電極合剤を保持するために結着剤を用いる。結着剤の例としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマー等が挙げられる。好ま

しい結着剤としては、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルロロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPM)、スルホン化EPM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの結着剤は、微小粉末を水に分散したものをを用いるのが好ましく、分散液中の粒子の平均サイズが0.01~5 $\mu\text{m}$ のものをを用いるのがより好ましく、0.05~1 $\mu\text{m}$ のものをを用いるのが特に好ましい。これらの結着剤は単独または混合して用いることが出来る。結着剤の添加量が少なくと電極合剤の保持力・凝集力が弱い。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は1~30重量%が好ましく、特に2~10重量%が好ましい。

【0051】充填剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でもよい。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30重量%が好ましい。イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、電池の内圧を上げる化合物であり、炭酸リチウム等の炭酸塩が代表例である。

【0052】本発明で利用できる集電体は正極はアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極は銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金である。集電体の形態は箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、もしくは金網である。特に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が好ましい。

【0053】箔の厚みとしては $5\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $6\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $7\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ である。エキスパンドメタル、パンチングメタル、金網の厚みとしては $5\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $6\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $7\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ である。エキスパンドメタル、金網を構成する繊維状物質の径としては、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ である。

【0054】集電体の純度としては、98%以上が好ましく、さらに好ましくは99%以上であり、特に好ましくは99.3%以上である。集電体の表面は酸、アルカリ、有機溶剤等により洗浄しても良い。

【0055】集電体は、厚さを薄くするため、プラスチックの両面に金属層を形成したものがさらに好ましい。プラスチックは、延伸性及び耐熱性に優れたものが好ましく、例えばポリエチレンテレフタレートである。金属だけでは、弾性がほとんどないので、外力に弱い。プラスチック上に金属層を形成すれば、衝撃に強くなる。より具体的には、集電体は、合成樹脂フィルムや紙等の基材を電子伝導性の物質で被覆した複合集電体であっても良い。基材となる合成樹脂フィルムとしては、フッ素樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミド、セルロース誘電体、ポリスルホンを挙げることができる。基材を被覆する電子伝導性の物質としては、黒鉛やカーボンブラック等の炭素質材料、アルミニウム、銅、ニッケル、クロム、鉄、モリブデン、金、銀等の金属元素及びこれらの合金を挙げることができる。特に好ましい電子伝導性の物質は金属であり、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス鋼である。複合集電体は、基材のシートと金属シートを張り合わせる形態であってもよいし、蒸着等により金属層を形成してもよい。

【0056】次に本発明における正負電極の構成について説明する。正負電極は集電体の両面に電極合剤を塗布した形態であることが好ましい。この場合、片面あたりの層数は1層であっても2層以上から構成されていても良い。片面あたりの層の数が2以上である場合、正極活物質（もしくは負極材料）含有層が2層以上であっても良い。より好ましい構成は、正極活物質（もしくは負極材料）を含有する層と正極活物質（もしくは負極材料）

を含有しない層から構成される場合である。正極活物質（もしくは負極材料）を含有しない層には、正極活物質（もしくは負極材料）を含有する層を保護するための保護層、分割された正極活物質（もしくは負極材料）含有層の間にある中間層、正極活物質（もしくは負極材料）含有層と集電体との間にある下塗り層等があり、本発明においてはこれらを総称して補助層と言う。

【0057】保護層は正負電極の両方または正負電極のいずれかにあることが好ましい。負極において、リチウムを電池内で負極材料に挿入する場合は負極は保護層を有する形態であることが望ましい。保護層は、少なくとも1層からなり、同種又は異種の複数層により構成されていても良い。また、集電体の両面の合剤層の内の片面にのみ保護層を有する形態であっても良い。これらの保護層は、水不溶性の粒子と結着剤等から構成される。結着剤は、前述の電極合剤を形成する際に用いられる結着剤を用いることが出来る。水不溶性の粒子としては、種種の導電性粒子、実質的に導電性を有さない有機及び無機の粒子を用いることができる。水不溶性粒子の水への溶解度は、100PPM以下、好ましくは不溶性のものが好ましい。保護層に含まれる粒子の割合は2.5重量%以上、96重量%以下が好ましく、5重量%以上、95重量%以下がより好ましく、10重量%以上、93重量%以下が特に好ましい。

【0058】水不溶性の導電性粒子としては、金属、金属酸化物、金属繊維、炭素繊維、カーボンブラックや黒鉛等の炭素粒子を挙げることができる。これらの水不溶性導電性粒子の中で、アルカリ金属特にリチウムとの反応性が低いものが好ましく、金属粉末、炭素粒子がより好ましい。粒子を構成する元素の20℃における電気抵抗率としては、 $5 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$ 以下が好ましい。

【0059】金属粉末としては、リチウムとの反応性が低い金属、即ちリチウム合金を作りにくい金属が好ましく、具体的には、銅、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、チタン、タングステン、タンタルが好ましい。これらの金属粉末の形は、針状、柱状、板状、塊状のいずれでもよく、最大径が $0.02\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。これらの金属粉末は、表面が過度に酸化されていないものが好ましく、酸化されているときには還元雰囲気中で熱処理することが好ましい。

【0060】炭素粒子としては、従来電極活物質が導電性でない場合に併用する導電材料として用いられる公知の炭素材料を用いることが出来る。具体的には電極合剤を作る際に用いられる導電剤が用いられる。

【0061】実質的に導電性を持たない水不溶性粒子としては、テフロン、微粉末、SiC、窒化アルミニウム、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、フォルステライト、ステアタイトを挙げることができる。これらの粒子は、導電性粒子と併用してもよく、導電性

粒子の0.01倍以上、10倍以下で使うと好ましい。

【0062】正(負)の電極シートは正(負)極の合剤を集電体の上に塗布、乾燥、圧縮する事により作成する事ができる。合剤の調製は正極活物質(あるいは負極材料)および導電剤を混合し、結着剤(樹脂粉体のサスペンションまたはエマルジョン状のもの)、および分散媒を加えて混練混合し、引続いて、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、サンドミル等の攪拌混合機、分散機で分散して行うことが出来る。分散媒としては水もしくは有機溶媒が用いられるが、水が好ましい。このほか、適宜充填剤、イオン導電剤、圧力増強剤等の添加剤を添加しても良い。分散液のpHは負極では5~10、正極では7~1.2が好ましい。

【0063】塗布は種々の方法で行うことが出来るが、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、スライド法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることが出来る。エクストルージョンダイを用いる方法、スライドコーターを用いる方法が特に好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤ペーストの液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることが出来る。電極層が複数の層である場合にはそれらの複数層を同時に塗布することが、均一な電極の製造、製造コスト等の観点から好ましい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められる。典型的な塗布層の厚みは乾燥後圧縮された状態で10~1000μmである。塗布後の電極シートは、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風の作用により乾燥、脱水される。これらの方法は単独あるいは組み合わせて用いることが出来る。乾燥温度は80~350℃の範囲が好ましく、特に100~260℃の範囲が好ましい。乾燥後の含水量は2000ppm以下が好ましく、500ppm以下がより好ましい。電極シートの圧縮は、一般に採用されているプレス方法を用いることが出来るが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、10kg/cm<sup>2</sup>~3t/cm<sup>2</sup>が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200℃が好ましい。

【0064】本発明で利用できるセパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられ、形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロ

ピレンとテフロン混合体、ポリエチレンとテフロン混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01~1μm、厚みが5~50μmの微孔性フィルムが好ましい。これらの微孔性フィルムは単独の膜であっても、微孔の形状や密度等や材質等の性質の異なる2層以上からなる複合フィルムであっても良い。例えば、ポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムを張り合わせた複合フィルムを挙げることができる。

10 【0065】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ピリジン、ピロリン、ピロール、トリフェニルアミン、フェニルカルバゾール、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサゾリジノンとN,N'-置換イミダリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、AlCl<sub>3</sub>、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。特に好ましいのはトリフェニルアミン、フェニルカルバゾールを単独もしくは組み合わせて用いた場合である。

30 【0066】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることが出来る。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることが出来る。

【0067】電解液は、水分及び遊離酸分をできるだけ含有しないことが望ましい。このため、電解液の原料は充分な脱水と精製をしたものが好ましい。また、電解液の調整は、露点がマイナス30℃以下の乾燥空気中もしくは不活性ガス中が好ましい。電解液中の水分及び遊離酸分の量は、0.1~500ppm、より好ましくは0.2~100ppmである。

40 【0068】電解液は、全量を1回で注入してもよいが、2回以上に分けて注入することが好ましい。2回以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成でも、違う組成(例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入)でも良い。また、電解液の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることを行ってもよい。



【0069】本発明で利用できる電池缶および電池蓋は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板（SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等）、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板（同上）、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。電池缶の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれでも良い。電池缶の内圧上昇の対策として封口板に安全弁を用いることができる。この他、電池缶やガスケット等の部材に切り込みをいれる方法も利用することが出来る。この他、従来から知られている種々の安全素子（例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子等）を備えても良い。

【0070】本発明で使用するリード板には、電気伝導性をもつ金属（例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等）やそれらの合金を用いることが出来る。電池蓋、電池缶、電極シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることが出来る。封口用シール剤は、アスファルト等の従来から知られている化合物や混合物を用いることが出来る。

【0071】本発明で利用できるガスケットは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0072】以上のようにして組み立てられた電池は、エージング処理を施すのが好ましい。エージング処理には、前処理、活性化処理及び後処理などがあり、これにより高い充放電容量とサイクル性に優れた電池を製造することができる。前処理は、電極内のリチウムの分布を均一化するための処理で、例えば、リチウムの溶解制御、リチウムの分布を均一にするための温度制御、揺動及び／または回転処理、充放電の任意の組み合わせが行われる。活性化処理は電池本体の負極に対してリチウムを挿入させるための処理で、電池の実使用充電時のリチウム挿入量の50～120%を挿入するのが好ましい。後処理は活性化処理を十分にさせるための処理であり、電池反応を均一にするための保存処理と、判定のための充放電処理当があり、任意に組み合わせることができる。

【0073】本発明の活性化前の好ましいエージング条

件（前処理条件）は次の通りである。温度は30℃以上70℃以下が好ましく、30℃以上60℃以下がより好ましく、40℃以上60℃以下がさらに好ましい。また、開路電圧は2.5V以上3.8V以下が好ましく、2.5V以上3.5V以下がより好ましく、2.8V以上3.3V以下がさらに好ましい。エージング期間は1日以上20日以下が好ましく、1日以上15日以下が特に好ましい。活性化の充電電圧は4.0V以上が好ましく、4.05V以上4.3V以下がより好ましく、4.1V以上4.2V以下が更に好ましい。活性化後のエージング条件としては、開路電圧が3.9V以上4.3V以下が好ましく、4.0V以上4.2V以下が特に好ましく、温度は30℃以上70℃以下が好ましく、40℃以上60℃以下が特に好ましい。エージング期間は0.2日以上20日以下が好ましく、0.5日以上5日以下が特に好ましい。

【0074】本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。

【0075】本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び／または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路（各電池及び／または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有す回路）を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路（DC-DCコンバータ等）を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらに、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0076】本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、デジタルカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0077】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0078】実施例-1

10

20

30

40

50

(ゲル電解質膜の作成) エチレンカーボネート (EC) / プロピレンカーボネート (PC) = 1/1 (体積比) 6 ml に  $\text{LiPF}_6$  1.2 g を溶解した。この溶液に、化合物 1-6 (化合物 A) を 1.5 g を加え溶解し、さらに、化合物 3-3 (化合物 B) を 0.53 g を室温 (25°C) で加えて攪拌した。その後、素早くテフロン板上にキャストし、2 時間静置し、ゲル電解質膜 F-1 を得た。さらに、化合物 (A)、化合物 (B)、塩および有機溶媒を表 1 に示したごとく混合し、ゲル電解質膜 F-2 ~ F-11 を得た。また、比較例として、化合物 (A) にエチレングリコールジアクリレート、化合物 (B) に三官能性ポリエーテルを用い少量のカリウムメトキシドを添加、混合後 40°C で静置した以外は上記実施例と同様の方法でゲル電解質膜 F-12 を得た。

(正極シートの作成) 正極材料として、 $\text{LiCoO}_2$  を 43 重量部、鱗片状黒鉛 2 重量部、アセチレンブラック 2 重量部、さらに結着剤としてポリアクリロニトリル 3 重量部を加え、N-メチル-2-ピロリドン 100 重量部を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ 20  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形した後、端部にアルミニウム製のリード板を溶接し、厚さ 95  $\mu\text{m}$ 、幅 5.4 mm × 長さ 4.9 mm の正極シートを作製した後、露点 -40°C 以下の乾燥空气中で 230°C で 1 時間熱処理した。熱処理は遠赤外線ヒーターを用いて行った。

(負極シートの作成) 負極活物質としてメソフェースビッチ系炭素材料 (ベトカ社) を 43 重量部、導電剤としてアセチレンブラック 2 重量部とグラファイト 2 重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてポリアクリロニトリル \*

リルを 3 重量部を加え、N-メチルピロリドン 100 重量部を媒体として混練して負極合剤スラリーを得た。負極合剤スラリーを厚さ 10  $\mu\text{m}$  の銅箔にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形して厚さ 46  $\mu\text{m}$ 、幅 5.5 mm × 長さ 5.0 mm の負極シートを作成した。負極シートの端部にニッケル製のリード板を溶接した後、露点 -40°C 以下の乾燥空气中で 230°C で 1 時間熱処理した。熱処理は遠赤外線ヒーターを用いて行った。

(シート型二次電池の作成) 負極シート、正極シートはそれぞれ露点 -40°C 以下の乾燥空气中で 230°C で 30 分脱水乾燥した。ドライ雰囲気中で、幅 5.4 mm × 長さ 4.9 mm の脱水乾燥済み正極シート (11)、幅 6.0 mm × 長さ 6.0 mm に裁断したゲル電解質薄膜 (12)、幅 5.5 mm × 長さ 5.0 mm の脱水乾燥済み負極シート (13) の順で積層し、ポリエチレン (50  $\mu\text{m}$ ) - ポリエチレンテレフタレート (50  $\mu\text{m}$ ) のラミネートフィルムよりなる外装材を使用し 4 縁を真空中で熱融着して密閉し、図 1 に示す様なシート型二次電池を作成した。

【0079】作成したシート型電池を 25°C において 60 mA で充電する。この場合、充電は 4.2 V まで定電流で充電し、充電開始から 2.5 時間経過するまで 4.2 V で一定に保つように電流を制御した。放電は 25°C 及び -10°C にて 60 mA で 3.0 V まで定電流で実施した。放電容量の -10°C / 25°C 比を低温特性とし、それぞれのシート電池について求めた結果を表 1 に示した。

【0080】

【表 1】

No.	化合物(A) (使用量)	化合物(B) (使用量)	溶媒 (使用量)	支持塩 (使用量)	低温特性	
F-1	1-6 (1.5 g)	3-3 (0.53 g)	EC/PC=1/1(6ml)	$\text{LiPF}_6$ (1.2 g)	85%	本発明
F-2	1-6 (1.5 g)	3-3 (0.53 g)	EC/PC=1/1(6ml)	$\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ (1.2 g)	86%	本発明
F-3	1-6 (1.5 g)	3-6 (1.47 g)	7-11(6ml)	$\text{LiPF}_6$ (1.2 g)	88%	本発明
F-4	1-9 (1.5 g)	3-3 (1.10 g)	EC/PC=1/1(6ml)	$\text{LiPF}_6$ (1.2 g)	83%	本発明
F-5	1-12(1.5 g)	3-4 (1.00 g)	EC/PC=1/1(6ml)	$\text{LiPF}_6$ (1.2 g)	85%	本発明
F-6	2-5 (1.0 g)	3-3 (0.53 g)	EC/PC=1/1(6ml)	$\text{LiPF}_6$ (1.2 g)	88%	本発明
F-7	2-9 (1.0 g)	3-3 (1.10 g)	EC/PC=1/1(6ml)	$\text{LiPF}_6$ (1.2 g)	84%	本発明
F-8	2-9 (1.0 g)	3-3 (1.10 g)	DMC/EC=8/2(6ml)	$\text{LiPF}_6$ (1.2 g)	85%	本発明
F-9	2-11(1.0 g)	3-4 (1.60 g)	DMC/EC=8/2(6ml)	$\text{LiPF}_6$ (1.2 g)	86%	本発明
F-10	2-11(1.0 g)	3-12 (1.20 g)	EC/PC=1/1(6ml)	$\text{LiPF}_6$ (1.2 g)	87%	本発明
F-11	2-11(1.0 g)	3-15 (1.20 g)	EC/PC=1/1(6ml)	$\text{LiPF}_6$ (1.2 g)	85%	本発明
F-12	エチレングリコールジアクリレート	三官能性ポリエーテル	EC/PC=1/1(6ml)	$\text{LiPF}_6$ (1.2 g)	78%	比較例
F-13	エチレングリコールジアクリレート	三官能性ポリエーテル	—	$\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ (1.2 g)	62%	比較例

EC: エチレンカーボネート、PC: プロピレンカーボネート、DMC: ジメチルカーボネート

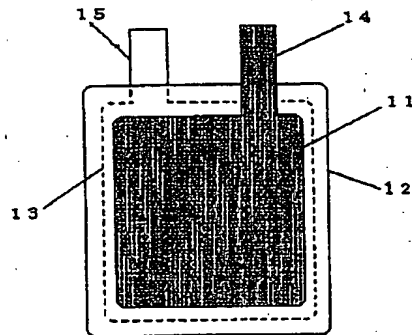
【0081】表1の結果からわかるように、本発明の架橋重合体を用いて得られた電解質を有するシート型二次電池は、優れた低温特性を有している。また、該電解質は、強い塩基なしで穏和な条件のもとで作成が可能であり、この電解質を用いた電池は液漏れ故障がおきにくいこともわかった。

【0082】

【発明の効果】本発明の架橋重合体により、容易にイオン伝導性に優れた電解質が得られ、低温特性の優れた非水二次電池が得られた。

\*10

【図1】



\*【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したシート型電池の概念図を示したものである。

【符号の説明】

11 正極シート

12 高分子固体電解質

13 負極シート

14 正極端子

15 負極端子

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CM011 CN011 CN031 GQ00  
 5H029 AJ02 AJ05 AJ06 AJ14 AJ15  
 AK03 AL02 AL03 AL04 AL06  
 AL07 AL11 AL12 AL16 AL18  
 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07  
 AM16 BJ04 DJ08 EJ12